

氏 名	尾 畑 納 子
生 年 月 日	
本 籍	富山県
学 位 の 種 類	博士 (学術)
学 位 記 番 号	博甲第184号
学位授与の日付	平成8年3月25日
学位授与の要件	課程博士 (学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	酸化鉄粒子汚れに対する高分子ビルダーの汚染防止作用に関する研究 (Study on the Effect of Polymer Builders on the Prevention of α -Fe ₂ O ₃ Particles Deposition)
論文審査委員	(主査) 松 平 光 男 (副査) 岩 木 信 男, 北 川 正 義 新 宅 救 徳, 山 崎 光 悦

学位論文要旨

In order to clarify the mechanism of the effect of polymer builders on the prevention of α -Fe₂O₃ particles deposition on fabrics, the interactions between particles and fabrics, between particles and polymers, between fabrics and polymers were studied precisely. Following conclusions were obtained:

- (1) The mechanism of adsorption of α -Fe₂O₃ particles on fabrics is similar to that of Langmuir type at higher concentration of the particles regardless of fabrics, however, the mechanism differs with fabrics at lower concentration.
- (2) A remarkable prevention effect is recognized in the anionic poly(vinylalcohol) (copolymer of vinyl acetate and sodium allyl sulfonate; designated S-PVA), especially the effect is more higher in the S-PVA of lower degree of saponification.
- (3) The prevention effect is exhibited by the absorption of S-PVA on α -Fe₂O₃ particles.

(4) The degree of the deposition of α - Fe_2O_3 particles on fabrics increases as affinity of S-PVA with fabrics decreases.

繊維集合体である衣服を常に購入時と同じ状態に保つために、衣服の洗浄は極めて重要な作業である。しかし、洗濯排水による水質汚濁、ドライクリーニング溶剤による環境への影響は、近年地球規模の環境問題に発展しており、環境に負荷をかけない洗剤や、洗濯方法の開発は重要な課題である。

一般に洗浄は、主に界面活性剤の物理化学的作用によって促進されるものであり、実際の洗浄系では、繊維からの汚れの脱離と同時に繊維への再付着が起きている¹⁾。従って、汚れを脱離させると同時に、脱離した汚れを再び付着させないことが効果的な洗浄方法の一つである。特に、泥や酸化鉄粒子など、有色の固体粒子汚れは、再汚染が著しい物質であり、少量の付着であっても視覚的には著しく洗浄効果を下げる。このような固体粒子汚れの再汚染を防止するためには、界面活性剤の他にビルダー（助剤）成分が必要であり、現在はゼライト（アルミノ珪酸塩）が配合されている。しかしながら、それは水に対して不溶性であり、ビルダー能が充分といえず、更に次世代の新規なビルダー開発が必要とされている。

そこで本研究では、少量で洗浄効果が高く、環境に負荷をかけない新規な水溶性高分子ビルダーを提案し、酸化鉄粒子汚れ系における高分子ビルダー、繊維および酸化鉄粒子間の相互作用から、洗浄のメカニズムを解析することを目的とした。すなわち、その新規な高分子ビルダーとしては、アリルスルホン酸ナトリウムとポリ酢酸ビニルの共重合体およびそのケン化物（アニオン性ポリビニルアルコール、以下S-PVAとする）を使用した。これらは構造が比較的簡単であり、さらに系統的に構造を変化させたものが得易いため、複雑な要素を持つ繊維や汚れを対象とする洗浄機構の解析および理論的考察を容易に行うことができる。そこで、固形粒子汚れとして、自然界に多く存在し除去性が困難な酸化鉄粒子を用いて、各種の条件の下、この高分子ビルダーの汚染防止作用を調べた。さらに、これらのメカニズムを解析するため、汚れとしての酸化鉄粒

子の性質、洗浄系における酸化鉄粒子の挙動、酸化鉄粒子と高分子ビルダーの相互作用、および繊維基質と高分子ビルダーの相互作用から検討した。

[1] 酸化鉄粒子汚れの性質

第2章では洗浄系の構成因子の1つである酸化鉄粒子汚れの水中での分散性について検討した²⁾。その結果、本実験に使用した酸化鉄粒子汚れの荷電零点 (Z.P.C.) のpHは6.7~6.8であり、さらに、分散性はその表面のZ.P.C.のpHと分散液のpHとの関係によって決まることがわかった。

また、酸化鉄粒子汚れの汚染性を評価するための簡易な方法として、反射率から求める方法を繊維への鉄付着量の実測値と比較検討した結果、十分対応できる方法であることを確認した。

[2] 各種溶液系における酸化鉄粒子汚れの汚染防止作用

第3章では、実際の系で使用する界面活性剤、高分子ビルダー、それらの混合溶液、および硬水中での酸化鉄粒子汚れに対する汚染防止作用について、検討した。界面活性剤であるアニオン性界面活性剤のSDSでは、その濃度の増加と共に汚染防止効果が認められ、特にミセル形成濃度 (8mmol/l) よりやや低い濃度、6mmol/l付近で汚染が最小となった。非イオン性界面活性剤のAPEでは濃度に関係なく汚染防止効果は認められなかった。

高分子ビルダーの1つであるCMC溶液では、メン布に対して著しい汚染防止効果が認められたが、ポリエステル布ではメン布程効果が得られなかった。非極性のPVAでは、完全ケン化に近いPVAの 10^{-1} g/100ml以上の高濃度領域を除いては、メン布、ポリエステル布いずれに対しても汚染防止効果は認められなかった。

これらに対してS-PVAは、いずれの繊維に対しても濃度の増加と共に汚染防止効果が認められた。(図1) 特にケン化度の低いものほど汚染防止効果が高かった。さらに、界面活性

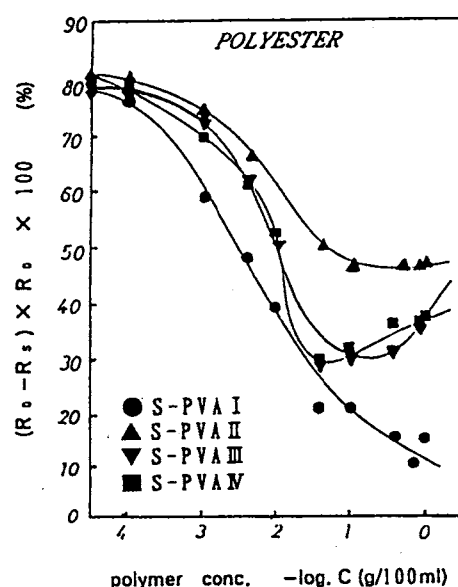


図1 酸化鉄粒子汚れに対するS-PVAの汚染防止作用

剤とS-PVAの混合溶液系でも、汚染防止効果が認められ、特に、単独系での効果の低いAPEとの混合系で著しい汚染防止効果が得られた。また、硬水中においても汚染防止効果は低下しなかった。

[3] 酸化鉄粒子汚れの汚染におよぼす各種条件の影響

第4章の酸化鉄粒子汚れの汚染におよぼす影響を、汚染条件から検討した。その結果、汚染初期ではポリエステル布に比べてメン布は汚染速度が遅く、一定時間で汚染平衡に達する、Langmuir型の汚染挙動を示した³⁾。汚染温度の影響は、温度の上昇とともに、基質の種類に関係なく汚染が促進した。酸化鉄粒子汚れ濃度の影響は、低濃度で、ポリエステル布に比べてメン布の汚染率は低く、しかし、濃度が高くなると両者とも濃度依存性を示して汚染が促進し、その後一定となる、いわゆるLangmuir型の付着挙動をとった。また、機械的な影響は、振とう速度と一次の関係で進行するのではなく、汚染が進まない初期段階、速度に比例して汚染が進む第2段階、そして汚染平衡となる第3段階の3過程が存在した。

[4] S-PVA溶液の性質

第5章では、汚染防止効果に優れたS-PVAのうち、汚染性に顕著な差が認められたケン化度の低いS-PVA I と、完全ケン化に近いS-PVA II の水溶液の性質を中心に検討した。その結果、ケン化度の低いS-PVA I の方が界面活性能を有し、よりアニオン性の強いポリマーであることがわかった。また、ヨウ素呈色法を応用してS-PVAの定量方法を確認した。

[5] 汚染防止作用におよぼす酸化鉄粒子汚れとS-PVAとの相互作用

第6章では、酸化鉄粒子汚れとS-PVAとの相互作用を、酸化鉄粒子に対するS-PVAの吸着挙動と、酸化鉄粒子の高分子溶液中での分散性から調べ、それらと汚染防止作用との関係について検討した。その結果、酸化鉄粒子汚れ表面へのS-PVAの吸着は、図2に示すように低濃度領域でLangmuir型の吸着挙動をとり、さらに、

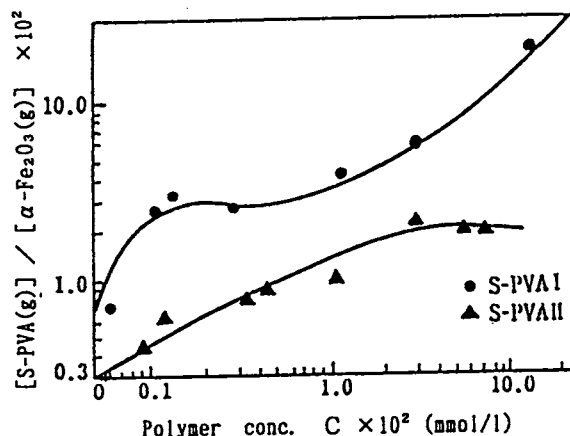


図2 酸化鉄粒子へのS-PVAの吸着等温線

汚染防止効果はその吸着量が増すほど高くなることがわかった。

この際特に、S-PVAの低濃度領域で、一旦著しい汚染防止効果が生じるが、これはS-PVA溶液中での酸化鉄粒子汚れの分散性等の結果から、S-PVAが粒子間に架橋結合して、酸化鉄粒子を凝集させ、その凝集粒子が基質から機械力で脱落するためであることがわかった。

[6] 汚染防止作用におよぼす繊維基質とS-PVAとの相互作用

第7章では、繊維基質とS-PVAとの相互作用を、繊維へのS-PVAの吸着挙動、および繊維とS-PVAとの親和力とから調べ、それらの汚染性への関わりについて検討した。繊維へのS-PVAの吸着量と汚染性との関係は、それ以外の、すなわち繊維種の違いによるマクロな要因が関与するため、酸化鉄粒子汚れへの吸着量と汚染率のように必ずしも明確ではなかった。

そこで、同一の繊維基質（ポリエステル布）を用い、アルカリ処理によって表面の化学構造を系統的に改質し、それによる基質表面の変化とS-PVAとの親和性の変化、すなわち表面自由エネルギーの変化量を調べ、汚染性との関わりを検討した。その結果、表1に示す

表1 ポリエステルフィルムの表面自由エネルギー

ように、アルカリ処理によってポリエステル表面に生じるカルボキシル基などの官能基が基質の表面自由エネルギーを増加させる。そのため、分子の大半が疎水構造であるS-PVAとの親和力が低下し、繊維への吸着量が減少して、汚染性が促進することが判明した。

polymer	contact angle (°)		surface free energy (erg/cm ²)		
	θ_w	θ_i	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
文献値	81	38	39.7	3.8	43.5
PET-0	84	41.2	37.6	2.1	39.7
PET-2	81.7	38.9	31.9	4.6	36.5
PET-4	79.9	42.2	34.7	4.6	39.3
PET-8	71.0	29.4	39.8	7.0	46.8
PET-12	65.2	30.9	38.0	10.4	48.4

[参考文献]

- 1) 矢部章彦, 林 雅子; 「被服整理学概説-洗浄作用を中心として-」, 光生館, p152(1973)
- 2) G. A. Parks, P. L. de Bruyn; J. Phys. Chem., 66, 967(1962)

3)鍵谷 勤；「化学反応の速度論的研究 上」，化学同人，p400(1976)

学位論文の審査結果の要旨

当該学位論文に関し，平成8年1月26日，第1回学位論文審査委員会を開催し，提出された学位論文及び関連資料について詳細に検討した。平成8年2月5日の口頭発表後，第2回審査委員会を開催し，慎重に協議の結果，以下の通り判定した。

本論文では，少量で洗浄効果が高く，環境に負荷をかけない新規な高分子ビルダー（S-PVA）を提案し，固体粒子汚れに対する高分子ビルダーの汚染防止作用のメカニズムを，繊維及び汚れと高分子ビルダーとの相互作用から検討し，解析した。S-PVA はメン，ポリエステル製のいずれの繊維布に対しても汚染防止効果が高く，その効果は，界面活性剤との共存系においても，また硬水中においても維持されることが明らかになった。酸化鉄粒子への S-PVA の吸着は，低濃度領域で Langmuir 型の吸着挙動をとり，汚染防止効果はその吸着量が増す程高くなることが判明した。この時 S-PVA と粒子との架橋結合で生じる凝集粒子は機械力で脱落することも見出した。ポリエステルをアルカリ処理した場合，繊維表面に生じるカルボキシル基が表面自由エネルギーを増加させ，S-PVA との親和力が低下し，S-PVA の繊維への吸着量が減少し汚染性が促進されることも明らかにした。以上のように本論文は独創性に富み，得られた成果は生活関連科学への貢献が大いに期待され，その学術的価値は高いと評価出来る。

以上より，本論文は博士（学術）論文に値すると判定する。